Silva Lusitana, nº Especial: 177 - 183, 2013

© UEISSAFSV, INIAV, Oeiras, Portugal

Otimização da Liquefação da Madeira de *Pinus pinaster* com Poliálcoois

***J. Martins, **L. Cruz Lopes e **B. Esteves**

Sumário. O processo de liquefação de madeira tem vindo a ser estudado ao longo dos anos, vários tipos de madeira e processos de liquefação foram testados. Nos últimos anos, devido à escassez do petróleo, a procura de novas fontes para substituir os produtos derivados do petróleo tem aumentado sendo a madeira um dos substitutos mais viáveis. Os processos de liquefação a baixas pressões e temperaturas apresentam enormes potencialidades. Neste estudo utilizou-se madeira de *Pinus pinaster* Ait proveniente da região de Águeda. A liquefação da madeira foi realizada num reator de camisa dupla aquecido a óleo utilizando-se etilenoglicol (EG) catalisado por ácido sulfúrico (SA) a 3%. A madeira liquefeita foi dissolvida numa solução de dioxano-água na proporção 4:1 e filtrada, determinando-se o resíduo insolúvel gravimetricamente. Foram testados tempos de liquefação entre os 10 e os 120 min, temperaturas de 160ºC e 180ºC e diferentes rácios de madeira/etilenoglicol, 1-2, 1-3,1-6 e 1-8 de modo a otimizar a percentagem de liquefação. Os resultados mostram que quanto maior a temperatura, maior a percentagem de liquefação. À mesma temperatura a percentagem de liquefação aumenta com o tempo de tratamento segundo uma curva aproximadamente logarítmica até atingir um máximo decrescendo de seguida, possivelmente devido a reações de condensação dos produtos de liquefação. A percentagem de liquefação máxima foi obtida ao fim de 30 min a 180ºC (cerca de 80%) e 60 min a 160ºC (cerca de 70%). Verificou-se que o rácio de madeira/etilenoglicol influenciou a percentagem de liquefação que variou entre 62% e 88% sendo que o rácio que apresentou melhores resultados foi 1:6.

Palavras-chave: Madeira liquefeita, otimização da percentagem de liquefação, poliálcoois, *Pinus pinaster*.

---

* Aluno de Engenharia de Madeiras.

ESTV, Instituto Politécnico de Viseu, Av. Coronel José Maria V. de Andrade, Campus Politécnico, 3504-510 VISEU

** Centro de Estudos em Educação, Tecnologias e Saúde, ESTV, Instituto Politécnico de Viseu, Av. Coronel José Maria V. de Andrade, Campus Politécnico, 3504-510 VISEU

3º Autor E-mail: bruno@demad.estv.ipv.pt

Optimisation of Wood liquefaction of *Pinus pinaster* with Polyhydric Alcohols

Abstract. The process of wood liquefaction has been studied over the years, a variety of wood and liquefaction processes have been tested. In recent years, due to the scarcity of oil, the search for new sources to replace oil-derived products has increased and the wood appeared as one of the most viable substitutes. Liquefaction processes at low pressures and temperatures have enormous potential. In this study we used the wood of *Pinus pinaster* Ait from the region of Águeda. Liquefaction of wood was held on a double shirt reactor with heated oil using ethylene glycol (EG) catalyzed by sulfuric acid (SA) at 3%. The liquefied wood was dissolved in a solution of dioxane-water in the proportion 4: 1 and filtered, determining the insoluble residue gravimetrically. Liquefaction times between 10 and 120 min, temperature of 160° C and 180° C and different ratios of wood/ethylene glycol, 1-2, 1-3 1-6 and 1-8 were tested in order to optimize the percentage of liquefaction. The results show that the higher the temperature, the higher the percentage of liquefaction. At the same temperature liquefaction percentage increases with the time of treatment according to a logarithmic curve approximately until it reaches a maximum and then decreases, possibly due to condensation reactions of liquefaction products. The percentage of maximum liquefaction was obtained after 30 min at 180° C (about 80%) and 60 min at 160° C (about 70%). It was found that the ratio of wood/ethylene glycol influenced the percentage of liquefaction, which ranged between 62% and 88% and the ratio which showed best results was 1: 6.

Keywords: Liquefied wood, optimization, polyhydric alcohols, *Pinus pinaster*.

1 - Introdução

A liquefação da madeira não é recente, mas devido ao aumento do preço dos produtos derivados do petróleo têm surgido muitos estudos nos últimos anos de modo a melhorar o processo de liquefação da madeira e também as suas possíveis utilizações. Os processos mais importantes que surgiram nos últimos anos baseiam-se em agentes de liquefação com um catalisador apropriado que permitem que a reação seja feita a baixa pressão e temperatura. Os agentes mais estudados são o fenol com um catalisador ácido ou base, poliálcoois, geralmente com um catalisador ácido e também carbonatos cíclicos XIE e CHEN (2005), líquidos iónicos e ésteres dibásicos.

A madeira liquefeita tem vindo a ser utilizada para produzir vários tipos de resinas diferentes de acordo com o agente utilizado na liquefação. PAN *et al.* (2009) usaram madeira liquefeita com fenol, usando um catalisador ácido para preparar resinas fenólicas do tipo Novolac enquanto HASSAN *et al.* (2009) produziram resinas do tipo Resol. ALMA *et al.* (1998) e ZHANG *et al.* (2005) produziram o mesmo tipo de resinas mas recorrendo a catalisadores alcalinos. Utilizando poliálcoois como agentes de liquefação os tipos de resinas produzidas são diferentes. LEE e LIN (2008) usaram madeira liquefeita para a produção de um adesivo à base de poliuretano. Também resinas epóxi foram preparadas por KOBAIASHI *et al.* (2000) a partir de madeira liquefeita com poliálcoois. Além da utilização em resinas a madeira liquefeita com poliálcoois tem sido também estudada como possível combustível para turbinas (SELJAK *et al.*, 2012). MANSOURI *et al.* (2007) estudaram a possibilidade de usar madeira liquefeita como adesivos de painel de madeira com base de lenhina sem formaldeído. KUNAVER *et al.* (2010) estudaram a possibilidade de substituir parcialmente resinas UF, MF e MUF por madeira liquefeita para a produção de painéis e concluíram que seria possível substituir até 50% das resinas mantendo as características mínimas requeridas para este tipo de painéis. CRUZ LOPES *et al.* (2013) utilizaram madeira de pinho liquefeita para substituir parcialmente uma resina MUF e concluíram que com o aumento da madeira liquefeita a força de adesão diminuiu. No entanto, apesar da diminuição em 30% da resistência interna para uma mistura de MUF com 50% de madeira liquefeita a resistência ainda se encontrava dentro dos padrões mínimos exigidos.

O principal objetivo desta pesquisa foi otimizar a percentagem de liquefação da madeira de pinho pelo processo de poliálcoois com vista à sua potencial utilização como substituto parcial das resinas de ureia-formaldeído.

2 - Material e métodos

Serrim de pinheiro bravo (*Pinus Pinaster* Ait) produzido na serra circular de uma carpintaria local foi utilizada nos testes. A amostra foi peneirada em três frações: > 40, 40-60 e < 60 Mesh. A fração 40-60 foi selecionada para os testes. Etilenoglicol (EG) foi usado como solvente na proporção de 4:1, ou seja 4g de EG para cada grama de madeira seca adicionando 3% de ácido sulfúrico (AS) como um catalisador baseado na massa de EG. Para alcançar uma melhor percentagem de liquefação, a mistura foi agitada de modo a obter uma preparação mais homogénea através de um agitador automático a ±70rpm.

O processo de liquefação foi realizado num reator PARR LKT PED cilíndrico de vidro de 600ml com duplo revestimento (Figura 1). A temperatura de liquefação foi 160ºC ou 180ºC (temperatura do óleo na camisa). A solução final foi solubilizada numa mistura de dioxano e água na proporção de 4:1. Para separar os resíduos sólidos resultantes da liquefação, utilizou-se uma bomba e um funil de Buckner com um filtro de papel. A percentagem de liquefação foi calculada através da seguinte fórmula:

$$\text{Liquefação (\%)} = \left(1 - \frac{\text{Massa do resíduo (g)}}{\text{Massa de madeira seca (g)}}\right) \times 100 \qquad (1)$$

A água e o dioxano foram evaporados com evaporador rotativo a pressão reduzida de 700mmHg por uma bomba de vácuo.



Figura 1 - Reação de liquefação da madeira

Foram testados tempos de liquefação entre os 10 e os 120 min, temperaturas de 160ºC e 180ºC e diferentes rácios de madeira/etilenoglicol, 1-2, 1-3, 1-6 e 1-8 de modo a otimizar a percentagem de liquefação.

3 - Resultados e discussão

3.1 - Otimização da temperatura e tempo de liquefação.

A fim de determinar as melhores condições para liquefazer a biomassa de madeira da espécie *Pinus pinaster*, foram testados tempos entre 15 a 120 minutos e temperaturas de 160ºC e 180ºC de acordo com a Figura 2 Mesmo com apenas 15 minutos é possível obter uma percentagem de liquefação superior a 50% para as duas temperaturas. Com o aumento do tempo de tratamento a percentagem de liquefação aumenta, com uma inclinação superior no início do processo, com uma tendência semelhante a uma curva logarítmica (Figura 2). No final, há uma clara redução na percentagem de liquefação para ambas as temperaturas. Os resultados mostram que quanto maior a temperatura, maior **é** a percentagem de liquefação, no entanto a utilização de temperaturas mais elevadas, além do maior gasto de energia, conduz à obtenção de compostos de menor massa e a um aumento da volatilização dos compostos da liquefação diminuindo a quantidade de madeira liquefeita. À mesma temperatura a percentagem de liquefação aumenta com o tempo de tratamento mas apresenta um tempo ótimo a partir do qual a percentagem de liquefação diminui. Esta diminuição é, possivelmente, devido a reações de condensação dos produtos de liquefação, pelo que é importante escolher a temperatura e tempo de liquefação ideais de modo a obter uma percentagem máxima de liquefação. A percentagem de liquefação máxima foi obtida ao fim de 60 min a 160ºC e ao fim de 30 min a 180ºC. A percentagem máxima de liquefação foi cerca de 70% para 160ºC e 80% para 180ºC. Sendo assim 30 min a 180ºC seriam o tempo e temperatura ideais para realizar esta liquefação.

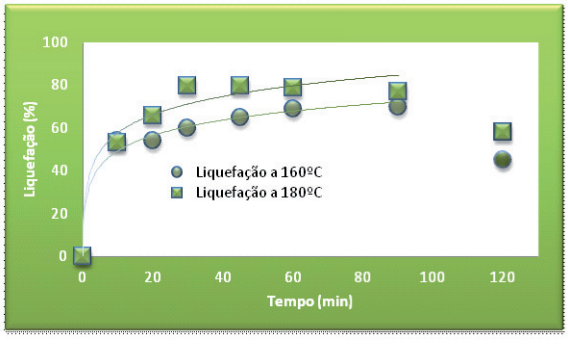


Figura 2 - Variação da percentagem de liquefação com a temperatura

3.2 - Otimização do rácio madeira/etilenoglicol

A otimização do rácio madeira/etilenoglicol é importante pois a utilização de uma quantidade de reagente superior à necessária para se dar a reação tornaria o processo mais dispendioso. Uma vez mais o parâmetro otimizado foi a percentagem de liquefação. Verificou-se que o rácio de madeira/etilenoglicol influenciou a percentagem de liquefação que variou entre 62% e 88% sendo que os **rácio**s que apresentaram melhores resultados foram 1:6 e 1:8. Sendo assim 1:6 será o rácio ideal a partir do qual um aumento do teor de etilenoglicol não conduzirá a um aumento significativo da percentagem de liquefação. (Figura 3).

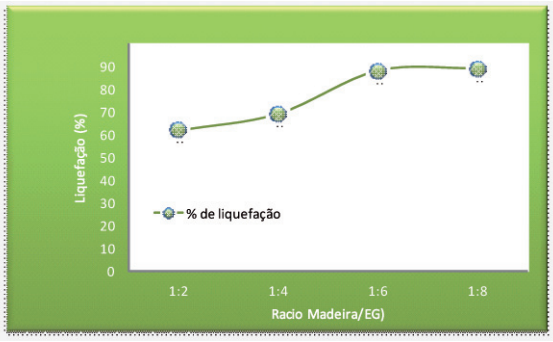


Figura 3 - Variação da percentagem de liquefação com o rácio Madeira/Etilenoglicol.

As condições ótimas para a realização da liquefação são então 30 min a 180ºC utilizando um rácio de 1:6 de etilenoglicol. A madeira liquefeita pode agora ser utilizada na substituição parcial de resinas UF e MUF na produção de aglomerados de madeira como verificado por CRUZ LOPES *et al.* (2013).

4 - Conclusões

Os resultados mostram que quanto maior a temperatura, maior a percentagem de liquefação. À mesma temperatura a percentagem de liquefação aumenta com o tempo de tratamento segundo uma curva aproximadamente logarítmica até atingir um máximo decrescendo em seguida, possivelmente devido a reações de condensação dos produtos de liquefação. A percentagem de liquefação máxima foi obtida ao fim de 30 min a 180ºC (cerca de 80%) pelo que seria este o tempo

e temperatura ideais para a liquefação. Verificou-se que o rácio de madeira/etilenoglicol influenciou a percentagem de liquefação que variou entre 62% e 88% sendo que o rácio que apresentou melhores resultados com menor concentração de etilenoglicol foi 1:6.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer à Fundação para a Ciência e Tecnologia (Ref. PTDC/ECM/099121/2008) e ao Centro de Estudos em Educação, Tecnologias e Saúde (CIDETS) pelo apoio financeiro.

Referências bibliográficas

ALMA, M. H., YOSHIOKA, M., YAO, Y., SHIRAISHI, N., 1998. Preparation of sulfuric acid-catalyzed phenolated wood resin. *Wood Sci Technol*, 32:297–308.

CRUZ LOPES, L., MARTINS, J., MARTINS, J. M., ESTEVES, B., 2013 Study of the potential use of pine liquefied wood for the partial substitution of MUF resin. *In Proceedings of: ACCMES 2013-Asian Conference on civil, material and environmental science*. 15-17 March Tokyo.

KOBAYASHI, M., TUKAMOTO, K., TOMITA, B., 2000. Application of liquefied wood to a new resin system-synthesis and properties of liquefied wood/epoxy resins. *Holzforschung*, 54(1), 93-100.

KUNAVER, M., MEDVED, S., CUK, N., 2010 Application of liquefied wood as a new particle board adhesive system. *Bioresource Technology,* (101), 1361-1368.

MANSOURI, N., PIZZI, A., SALVADO, J., 2007. Lignin-based wood panel adhesives without formaldehyde. *Holz Roh Werkst,* 65: 65–70

PAN, H., SHUPE, T. F., HSE, C-Y, 2009. Characterization of novolac type liquefied. *Eur. J. Wood Prod*., 67: 427–437.

SELJAK, T., OPRESNIK, S., KUNAVER, M., KATRASNIK, T., 2012. Wood, liquefied in polyhydroxy alcohols as a fuel for gas turbines. *Applied Energy* 99, 40-49.

UGOVSEK, A, KARIZ, M, SERNEK, M., 2010. Bonding of beech wood with an adhesive mixture made of liquefied wood and phenolic resin. *Hardwood Science and Technology. The 4th Conference on Hardwood Research and Utilisation in Europe*.

ZHANG, Q., ZHAO, G., JIE, S., 2005. Liquefaction and product identification of main chemical compositions of wood in phenol. *Forestry Studies in China*, 7(2), 31-37.

LEE, W., LIN, M., 2008. Preparation and application of polyurethane adhesives made from polyhydric alcohol liquefied Taiwan acacia and China fir. *Journal of Applied Polymer Science*, 109, 161-177.

XIE, T., CHEN, F., 2005. Fast liquefaction of bagasse in ethylene carbonate and preparation of epoxy resin from liquefied product. *Journal of Applied Polymer Science*, 98, 1961-1968.